

LXIX Московская олимпиада школьников по химии

Заключительный этап

теоретический тур

2012/2013 уч. год

11 класс

ЗАДАНИЯ

1. Белая кристаллическая соль **M** хорошо растворима в воде. Несмотря на свой горький вкус, **M** часто используется при производстве соевого творога - тофу. Предложите возможную формулу соли **M**, если известно, что при добавлении к ее водному раствору нитрата бария *или* карбоната натрия *или* фторида калия выпадает белый кристаллический осадок.

2. Превращение виноградного сока в вино с химической точки зрения является расщеплением одной молекулы глюкозы на две молекулы этанола под действием микроорганизмов без доступа воздуха. Рассчитайте, сколько энергии получают микроорганизмы из 1 г глюкозы, если известно, что пищевая энергетическая ценность 1 г глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) составляет 3,9 ккал, а 1 г этанола – 7,1 ккал. Какое соединение является вторым продуктом ферментативного расщепления глюкозы без доступа воздуха?

3. В популярной литературе часто ошибочно утверждается, что пищевая добавка **E***** способна вызывать рак. В действительности **E***** содержится во многих натуральных фруктах и ягодах и не обладает выраженной токсичностью. Получение **E***** из ладана впервые описано Нострадамусом в середине 16-го века. Определите строение вещества **E*****, если известно, что оно не обесцвечивает бромную воду и не реагирует с аммиачным раствором оксида серебра, а при полном сгорании его навески массой в 1,000 г образуется только углекислый газ (1,285 л при н.у.) и вода (0,4426 г). Какое действительно токсичное вещество можно получить при нагревании **E***** выше 500 °С?

11-4. После пропускания электрического разряда через 10,00 г смеси черного и серого порошков происходит бурная реакция с разогревом до 2500 °С, однако масса смеси остается при этом неизменной. После окончания реакции один из ее продуктов отмывают избытком соляной кислоты или щелочи, получая в остатке только слиток красноватого металла массой 6,510 г. С помощью расчетов и рассуждений определите качественный и количественный состав исходной смеси. Почему температура реакции не может превысить 2500 °С?

11-5. Расшифруйте схему получения известного обезболивающего:

2-(4-изоб....ф....)-п..... кислоты ($C_{13}H_{18}O_2$) из 1-ф....-2-м....-пропана ($C_{10}H_{14}$):



Для этого расставьте в схеме приведенные ниже реагенты в *правильном порядке*: (а) H_2 , никелевый катализатор; (б) H_3PO_4 конц., нагревание; (в) CH_3COCl , $AlCl_3$, затем разделение смеси изомеров; (д) Mg в эфире; (е) HBr ; (ф) CO_2 , затем HCl разб. Приведите структурные формулы всех органических продуктов.

6. Бинарное соединение элементов **A** и **B** широко применяется при производстве электроники. В промышленности **AB** получают, нагревая эквимольную смесь газов **X** и **Y**: образующийся при этом **AB** кристаллизуется на подложке, а единственный побочный продукт **Z** остается в газовой фазе. Из 794 мг **X** и 539 мг **Y** получается 465 мл газа **Z** (при н.у.) и 1,00 г **AB** (кстати, этого количества достаточно для производства более 100 мобильных телефонов). Само вещество **AB** химически инертно, а вот исходные соединения **X** и **Y** легко воспламеняются на воздухе. Соединение **X** также бурно реагирует с водой с выделением газа **Z**, причем из 1 моль **X** образуется 3 моль **Z**. С помощью расчетов определите формулы веществ, описанных в задаче.

РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

1. (6 баллов)

Анион соли **М** должен образовывать нерастворимый осадок с нитратом бария. Это может быть сульфат-, фосфат-, карбонат или силикат-анион. Однако наиболее вероятный вариант – сульфат, так как остальные анионы образуют малорастворимые соли с большинством металлов, а соль **М** по условию хорошо растворима в воде. Катион соли **М** должен образовывать нерастворимые соли с карбонат- и фторид-анионами, но не с сульфат-анионом. Согласно таблице растворимости, таким условиям удовлетворяет Mg^{2+} (в меньшей степени – Zn^{2+}). Также подходят катионы Al^{3+} , который дает малорастворимый фторид, а при добавлении карбоната натрия образует осадок гидроксида. Катионы Fe^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} не подходят под условия задачи, поскольку соль **М** не окрашена. Катион Bi^{3+} подходит лишь с натяжкой, т.к. соли висмута быстро гидролизуются уже в нейтральных растворах. Кроме того, соли тяжелых металлов токсичны и вряд ли используются при производстве тофу. Таким образом, возможные формулы соли **М**: $MgSO_4$, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$. За одну правильную формулу – 4 балла. За еще одну формулу – 2 балла, за третий правильный ответ баллы уже не добавляются.

2. (12 баллов) Запишем уравнение ферментативного расщепления глюкозы без доступа воздуха: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + ?$ Вычитая правую часть уравнения из левой, получаем C_2O_4 , т.е. две молекулы CO_2 . Таким образом, полное уравнение ферментативного расщепления выглядит так: $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_5OH + 2CO_2$. Под пищевой энергетической ценностью вещества подразумевается энергия, полученная при расщеплении этого вещества до CO_2 и H_2O . Для CO_2 эта величина, разумеется, равна нулю. Поэтому, энергию, которую получают микроорганизмы из 1 г глюкозы, равна разнице в энергетической ценности глюкозы и спирта с учетом количества моль: $3,9 \text{ ккал} - 2 \times (1\text{г}/180\text{г/моль}) \times 46\text{г/моль} \times 7,1 \text{ ккал} = 0,271 \text{ ккал}$.

За уравнение реакции или указание второго продукта ферментативного расщепления CO_2 – 2 балла. За правильно составленный расчет и правильный с точностью $\pm 10\%$ численный ответ 270 калорий – 10 баллов. За правильно составленный расчет при неправильном численном ответе – 2 балла. За ответ без расчета – 0 баллов.

3. (14 баллов) Вначале определим соотношение количества атомов углерода и водорода в веществе **Е*****: $(1,285\text{л}/22,4\text{л/моль}) : 2 \times (0,4426\text{г}/18\text{г/моль}) = 0,05737 : 0,04918 = 7 : 6$ (наименьшие целые числа). Теперь проверим не содержало ли вещество **Е*****, кроме углерода и водорода, еще и кислород (других элементов **Е***** не содержит, поскольку продуктами сгорания являются только CO_2 и H_2O). Для этого вычислим суммарную массу углерода и водорода, входящих в **Е*****: $(1,285\text{л}/22,4\text{л/моль}) \times 12\text{г/моль} + 2 \times (0,4426\text{г}/18\text{г/моль}) \times 1\text{г/моль} = 0,7376\text{г}$. Значит образом, **Е***** содержит: $1,000\text{г} - 0,7376\text{г} = 0,2624\text{г}$ кислорода. Определим соотношение количества атомов углерода и кислорода в: $(1,285\text{л}/22,4\text{л/моль}) : (0,2624\text{г}/16\text{г/моль}) = 0,05737 : 0,01640 = 7 : 2$. Таким образом, состав вещества **Е***** – $C_7H_6O_2$. Обратим внимание, что это вещество содержит очень мало атомов водорода на 7 атомов углерода, т.е. является производным ненасыщенного углеводорода – алкена, алкина или ароматического соединения. Однако, бромную воду **Е***** не обесцвечивает, и следовательно является производным бензола. Вычитая из состава $C_7H_6O_2$ формулу фенильного фрагмента C_6H_5 , получаем CHO_2 , т.е. карбоксильную группу. Таким образом, **Е***** – бензойная кислота C_6H_5COOH , при нагревании которой происходит декарбоксилирование и образуется

токсичный бензол C_6H_6 . Другие варианты строения E^{***} (например, гидрокси-бензальдегид) не соответствуют условиям задачи, поскольку дают реакции с бромной водой и аммиачным раствором оксида серебра.

За расчет состава E^{***} $C_7H_6O_2$ – 10 баллов. За определение строения E^{***} C_6H_5COOH – 2 балла. За образование токсичного бензола из C_6H_5COOH – 2 балла.

4. (18 баллов) Разумно предположить, что красноватый металл – это медь, а второй продукт реакции, растворимый в кислоте и щелочи – амфотерный оксид ZnO или Al_2O_3 (соли и гидроксиды металлов, как правило, неустойчивы при $2500\text{ }^\circ\text{C}$). Поскольку в результате реакции масса смеси не изменилась, можно заключить, что исходными веществами были черный оксид меди CuO (красный Cu_2O не подходит под условие задачи) и серый порошок металла – Al или Zn .

Рассчитаем массу исходного CuO : $(6,510\text{г}/63,55\text{г/моль}) \times 79,5516\text{г/моль} = 8,149\text{ г}$.

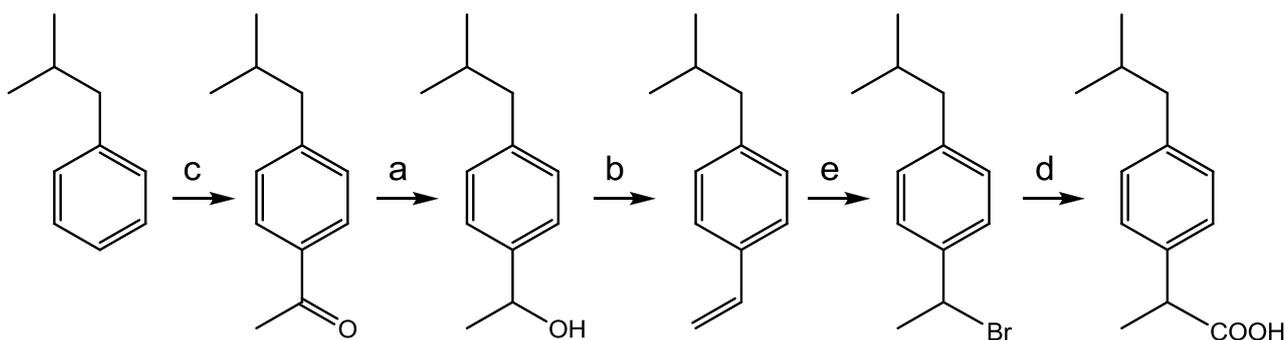
Тогда масса порошка металла: $10,00\text{ г} - 8,149\text{ г} = 1,851\text{ г}$.

Такого количества цинка, очевидно, недостаточно для восстановления $8,149\text{ г}$ оксида меди (это можно проверить и расчетом, однако по приблизительной оценке масса исходного цинка должна быть близка к массе образовавшейся меди – Cu и Zn имеют очень близкие молярные массы и образуют оксиды с одинаковой стехиометрией CuO и ZnO). Поэтому предположим, что исходный порошок металла – алюминий. Тогда уравнение реакции выглядит так: $3\text{ CuO} + 2\text{ Al} = 3\text{ Cu} + \text{ Al}_2\text{O}_3$. Определим массу алюминия, необходимого для получения $6,510\text{ г}$ меди таким способом: $(6,510\text{г}/63,55\text{г/моль}) \times 2/3 \times 26,98\text{г/моль} = 1,842\text{ г}$, что хорошо соответствует рассчитанной нами ранее массе порошка металла. Температура реакции не может превысить $2500\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку в этих условиях начинается активное испарение металлов, отнимающее избыток тепла ($t_{\text{кип.}}(\text{Al}) = 2518\text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип.}}(\text{Cu}) = 2567\text{ }^\circ\text{C}$).

За указание, что красноватый металл – это медь – 2 балла. За догадку о втором компоненте реакции: ZnO или Al_2O_3 – 2 балла. За расчет количественного состава смеси: Al ($1,850\text{ г}$, $0,0686\text{ моль}$), CuO ($8\text{ }150\text{ г}$, $0,102\text{ моль}$) – 12 баллов. За указание, что температура не может превысить $2500\text{ }^\circ\text{C}$, поскольку это близко к температуре кипения алюминия или меди – 2 балла. За ответ без расчетов – 3 балла.

5. (20 баллов) Расшифруем сначала строение исходного соединения $C_{10}H_{14}$. Вычитая из $C_{10}H_{14}$ фрагмент 1,2-замещенного пропана C_3H_6 получаем C_7H_8 . Поскольку атомов водорода в C_7H_8 мало, логично предположить, что одним из заместителей является фенил C_6H_5 , тогда другой заместитель – метил. Это соответствует названию – 1-фенил-2-метил-пропан. Сходным образом попробуем определить строение конечного вещества $C_{13}H_{18}O_2$. Вычитая из его состава карбоксильную группу $COOH$, получаем фрагмент с формулой $C_{12}H_{17}$. Учитывая строение исходного соединения (которое можно также назвать фенилизобутаном) заместитель 4-изоб....ф.... – это, вероятно, 4-изобутилфенил, имеющий состав $C_{10}H_{13}$. Таким образом, конечное вещество это, по-видимому, 2-(4-изобутилфенил)-пропановая кислота. Теперь расставим реагенты в цепочке превращений. Поскольку изобутилфенильный фрагмент не изменяется в процессе синтеза, необходимо на первой стадии ввести в молекулу изменяемый фрагмент. Это позволяет сделать ацилирование по Фриделю-Крафтсу (реагент «с»). Полученный кетон из всех приведенных реагентов легко взаимодействует только с H_2 в присутствии никелевого катализатора (реагент «а»). Далее образовавшийся спирт можно дегидратировать (реагент «b»), а алкен превратить в алкил бромид (реагент «e»). Образование реактива Гриньяра (реагент «d») и его реакция с CO_2 (реагент «f») завершают цепочку.

Обезболивающее полученное по этой схеме носит название ибупрофен (торговая марка «нурофен»).



а) H_2 , никелевый катализатор; (b) H_3PO_4 конц., нагревание; (c) CH_3COCl , AlCl_3 , затем разделение смеси изомеров; (d) Mg в эфире; (e) HBr ; (f) CO_2 , затем HCl разб.

За правильные структуры начального и конечного вещества: 1-фенил-2-метил-пропан и 2-(4-изобутилфенил)-пропионовая кислота – по 4 балла. За каждую правильно написанную схему стадии – 1 балл (но не более 6 баллов, дубликаты и версии не оцениваются). За правильный порядок стадий в схеме: с,а,б,е,д,ф – 6 баллов.

6. (30 баллов) Для начала определим молярную массу газа **Z**, исходя из закона сохранения массы в реакции **X** и **Y**: $(0,794\text{г} + 0,539\text{г} - 1,00\text{г}) / (0,465\text{л} / 22,4\text{г/моль}) = 16,04\text{ г/моль}$. Такой молярной массой обладает единственный газ – метан. По условию задачи метан (**Z**) образуется в реакции **X** с водой. Поскольку из воды в молекулу **Z** мог попасть только водород, следовательно, углерод входит в состав **X**. А поскольку из 1 моль **X** образуется 3 моль **Z**, то в молекулу **X** входит 3 атома углерода. Теперь обратим внимание, что метан также образуется при реакции **X** и **Y**. Так как атомы углерода присутствуют в **X**, то вещество **Y** содержит, по-видимому, водород. То есть **Y** является гидридом элемента **B**. Молярная масса **Y** равна: $n \times 0,539\text{г} / (0,465\text{л} / 22,4\text{л/моль}) = n \times 26,96\text{ г/моль}$, где n – стехиометрическое соотношение между **Y** и **Z**. При $n = 1$ подходящих газообразных гидридов не существует (единственный возможный гидрид с такой молярной массой – MgH_2). При $n = 2$ молярная масса **Y** соответствует TiH_4 (на самом деле гидрид титана – очень неустойчивое соединение, зафиксированное лишь спектроскопическими методами, однако знать это школьник не обязан). При $n = 3$ молярная масса **Y** соответствует AsH_3 . При $n = 4$ подходящих гидридов не существует. В принципе, возможны и более сложные стехиометрические соотношения между **Y** и **Z** (например, $n = 2/3$), однако пока примем **Y** = TiH_4 или AsH_3 в качестве рабочей гипотезы. Если **Y** = TiH_4 , то уравнение описанной в задаче реакции должно выглядеть так: $\text{A}(\text{CH}_2)_2 + \text{TiH}_4 = \text{ATi} + 2\text{CH}_4$. Тогда молярная масса **A** равна: $2 \times 0,794\text{г} / (0,465\text{л} / 22,4\text{л/моль}) - 2 \times 14\text{г/моль} = 48,50\text{ г/моль}$. Такой молярной массе не соответствует ни один элемент, а наиболее близок к ней сам **Ti** ($M = 47,90\text{ г/моль}$). Однако даже с такой натяжкой гипотетическая реакция $\text{Ti}(\text{CH}_2)_2 + \text{TiH}_4 = 2\text{Ti} + 2\text{CH}_4$ не дает бинарного соединения **AB** (получается, что **A** = **B**).

Рассмотрим второй вариант: $\text{A}(\text{CH}_3)_3 + \text{AsH}_3 = \text{AAs} + 3\text{CH}_4$. Тогда молярная масса **A** равна: $3 \times 0,794\text{г} / (0,465\text{л} / 22,4\text{л/моль}) - 3 \times 15\text{г/моль} = 69,75\text{ г/моль}$. Такой массе хорошо соответствует галлий (который, кстати, имеет валентность равную трем).

Таким образом, ответ: **A** = Ga, **B** = As, **AB** = GaAs, **X** = $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$, **Y** = AsH_3 , **Z** = CH_4 .

Следует отметить, что задача может быть решена и другими способами.

За определение $Z = \text{CH}_4$ с помощью расчета молярной массы – 4 балла. За обоснованное предположение, что X – содержит углерод, а Y – это гидрид – по 4 балла. За определение $A = \text{Ga}$ и $B = \text{As}$ с помощью рассуждений и расчетов – по 9 баллов. За ответ без расчетов – 3 балла.